



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 00 840 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 08 G 73/06
C 08 G 75/00
C 08 G 61/12
C 25 B 3/10
H 01 M 4/80
H 01 B 1/12

②① Aktenzeichen: P 41 00 840.5
②② Anmeldetag: 14. 1. 91
②③ Offenlegungstag: 16. 7. 92

DE 41 00 840 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Naarmann, Herbert, Dr., 6719 Wattenheim, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Bisphenol-Derivate enthaltenden elektrisch leitfähigen Polyheterocyclen

⑤⑦ Copolymerisat von Verbindungen aus der Klasse des Pyrrols, Thiophens, des Indolicins und des Furans einerseits und Bisphenol A oder phenylanalogen Verbindungen des Bisphenol A andererseits, wie es erhalten wird, wenn man ein Pyrrol, Thiophen, Indolicin oder Furan in Gegenwart eines Leitsalzes und einer Bisphenol-A-Verbindung in einem Elektrolytlösungsmittel in an sich bekannter Weise umsetzt, sowie Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Homo- und Copolymerisaten von Verbindungen aus der Klasse der 5gliedrigen heterocyclischen Verbindungen mit einem konjugierten π -Elektronensystem, die Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatom enthalten, durch Polymerisation einer dieser Verbindungen oder von Mischungen dieser Verbindungen in einem Elektrolytlösungsmittel in Gegenwart eines Leitsalzes, wobei man die Polymerisation in Gegenwart eines Sulfats von Bisphenol A oder einer phenylanalogen Verbindungen des Bisphenol A durchführt und Verwendung der erhaltenen Polymerisate als Elektrodenmaterial für primäre und sekundäre Batterien oder als Leiter in der Elektrotechnik.

DE 41 00 840 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Copolymerisaten von Verbindungen aus der Klasse der 5-gliedrigen heterocyclischen Verbindungen mit einem konjugierten π -Elektronensystem, die Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatom enthalten, durch Polymerisation dieser Verbindungen oder von Mischungen dieser Verbindungen in Elektrolytlösungsmittel in Gegenwart von Leitsalzen.

In der US-Patentschrift 35 74 072 wird die elektrochemische Polymerisation von 5-gliedrigen und 6-gliedrigen heterocyclischen Verbindungen wie Pyrrol, Thiophen oder Furan und deren Derivate beschrieben. Angaben über die Copolymerisation dieser Verbindungen bzw. über elektrische Eigenschaften der erhaltenen Polymeren sind in dieser Patentschrift jedoch nicht enthalten.

Aus der DE-OS 34 25 511 ist ein Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Copolymerisate von Pyrrol mit anderen heterocyclischen Verbindungen wie Thiophen oder Furan und deren Derivate bekannt. Die Polymerisation wird in Gegenwart von einpolymerisierbaren Leitsalzen durchgeführt, so daß man p-gedopte Polymerisate erhält mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und einem hohen mechanischen Niveau, die gegenüber bekannten elektrisch leitfähigen Pyrrolpolymeren sich vor allem für wiederaufladbare Batterien eignen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Copolymerisaten von Verbindungen aus der Klasse von 5-gliedrigen heterocyclischen Verbindungen zu schaffen, die gleichzeitig eine hohe elektrische Leitfähigkeit und ein hohes mechanisches Niveau besitzen und gegenüber bekannten elektrisch leitfähigen Copolymerisaten eine verbesserte elektrochemische Entladbarkeit und auch eine verbesserte Langzeitstabilität ohne Versprödung bei Lagerung an der Luft aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß die Aufgabe gelöst wird durch elektrisch leitfähige Copolymerisate von Verbindungen aus der Klasse 5gliedriger heterocyclischer Verbindungen mit einem konjugierten π -Elektronensystem, die Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatom enthalten, und die man erhält, wenn man die Polymerisation dieser Verbindungen oder Mischungen dieser Verbindungen in einem Elektrolytlösungsmittel in Gegenwart von Leitsalzen und in Gegenwart eines Sulfats des Bisphenol A oder einer entsprechenden phenylanalogen Verbindung des Bisphenol A durchführt. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der so hergestellten Polymerisate als Elektroden für primäre und sekundäre Batterien bzw. als Leiter in der Elektrotechnik sowie als Sensoren und antistatische Materialien.

Unter Verbindungen aus der Klasse der 5-gliedrigen heterocyclischen Verbindungen mit einem konjugierten π -Elektronensystem, die Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatom enthalten, werden im Rahmen dieser Erfindung Verbindungen aus der Klasse der Pyrrole, der Thiophene, der Indolicine und der Furane verstanden.

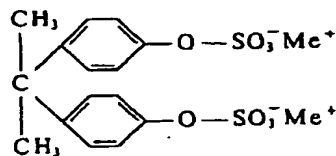
Verbindungen aus der Klasse der Pyrrole sind das unsubstituierte Pyrrol sowie die substituierten Pyrrole, wie die N-Hydroxyalkylpyrrole, N-Alkylpyrrole, N-Arylpyrrole, die an den C-Atomen monoalkyl- oder dialkylsubstituierten Pyrrole und die an den C-Atomen monohalogen- oder dihalogensubstituierten Pyrrole. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren können die Pyrrole allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden, so daß die Copolymeren ein oder mehrere verschiedene Pyrrole eingebaut enthalten können. Vorzugsweise leiten sich die wiederkehrenden Pyrrol-Einheiten in den Copolymeren im wesentlichen von unsubstituiertem Pyrrol selber ab. Werden substituierte Pyrrole bei der Herstellung eingesetzt, sind hierfür die 3,4-Dialkylpyrrole, insbesondere solche mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, wie 3,4-Dimethylpyrrol und 3,4-Diethylpyrrol, wie auch die 3,4-Dihalogenpyrrole, insbesondere 3,4-Dichlorpyrrol, bevorzugt.

Verbindungen aus der Klasse der Thiophene sind das unsubstituierte Thiophen sowie das 2-, oder 3-, Methylthiophen, das 2-, 3-, Ethylthiophen oder andere alkylsubstituierte Thiophene, ebenso die 2fach mit Alkyl substituierten Thiophene, wie 2,3-Diethylthiophen oder auch die chloresubstituierten Thiophene, wie 2-Chlor- oder 3-Bromthiophen, 3,4-Dichlorthiophen. Ebenso kommen Phenylthiophene, wie 2-Phenylthiophen oder das 3-Benzylthiophen in Frage.

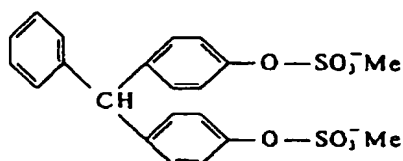
Verbindungen aus der Klasse der Furane sind das unsubstituierte Furan sowie die substituierten Furane, wie Alkylfurane, z. B. 3-Methyl-, 2-Ethyl- oder 3-Ethyl-, außerdem 2,2-Dimethyl- oder 2,3-Diethyl-Furan, sowie chloresubstituierte Furan, wie 2-Chlorfuran 3-Bromfuran oder 3-Dichlorfuran, ebenso 3,4-Difurylfuran oder das 2-Phenylfuran. Bevorzugt ist unsubstituiertes Furan.

Verbindungen aus der Klasse der Indolicine sind das unsubstituierte Indolicin sowie die substituierten Indolicine, wie Phenyl und/oder Alkylindolicine sowie verbrückte Derivate des Indolicins (Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 23, 104 – 170, 1976).

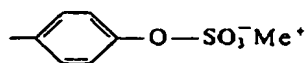
Erfindungswesentlich ist die Maßnahme, die Polymerisation der genannten Verbindung aus der Klasse der 5-gliedrigen Heterocyklen in Gegenwart von Sulfaten des Bisphenols oder Verbindungen mit Ersatz des Phenylrings durch analoge Ringsysteme durchzuführen. Das Sulfat des Bisphenols ist



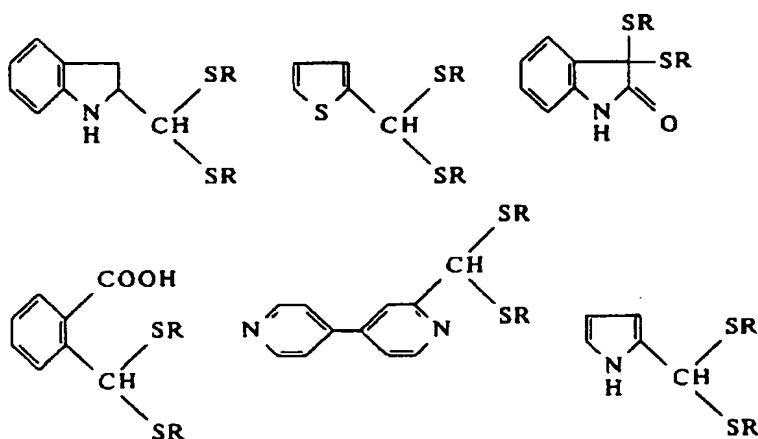
Entsprechende phenylanaloge Verbindungen sind z. B.



Me = Na, K, NH₄ oder Ammoniumsalz z. B. oder 1/2 Mg, Ca, In oder 1/2 Fe u. ä. oder ähnliche Verbindungen, in denen SR =



bedeutet:



Alle diese Verbindungen können aufgefaßt werden als Umsetzungsprodukte von Aldehyden oder Ketonen mit einem Phenol bzw. einer phenolanalogen Verbindung (sog. Bisphenol-Synthese) unter Acylierung der Carbonylgruppe und anschließender Sulfatierung.

Die Herstellung dieser Verbindungen ist nicht Gegenstand der Erfindung.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren wird in einem Elektrolytlösungsmittel vorgenommen, das die Monomeren und die Leitsalze löst. Wenn mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel Einsatz finden, kann zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit eine geringe Menge an Wasser, im allgemeinen bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das organische Lösungsmittel, zugesetzt werden, auch wenn in der Regel in einem wasserfreien System und insbesondere auch ohne Zusatz von alkalisch machenden Verbindungen gearbeitet wird. Das Lösungsmittel kann aprotisch sein. Bevorzugte Elektrolytlösungsmittel sind z. B. Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Sulfolan, Dimethylsulfoxid, Methylenchlorid, N-Methylpyrrolidon oder Propylencarbonat, es kann aber auch in Wasser als Elektrolyt gearbeitet werden.

Als Leitsalze dienen bevorzugt ionische oder ionisierbare Verbindungen. Als Kationen für diese Leitsalze kommen neben den Erdalkalimetall-Kationen und H⁺, insbesondere die Alkalimetall-Kationen, vorzugsweise Li⁺, Na⁺ oder K⁺, in Betracht. Sehr günstig sind die Onium-Kationen, vor allem des Stickstoffs und des Phosphors, etwa des Typs R₄N⁺ und R₄P⁺, worin R Wasserstoff und/oder niedere Alkylreste, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, cycloaliphatische Reste, vorzugsweise mit 6 bis 14 C-Atomen, oder aromatische Reste, vorzugsweise mit 6 bis 14 C-Atomen, bedeutet. Unter den Ammonium- und Phosphonium-Kationen sind diejenigen besonders bevorzugt, in denen R Wasserstoff und/oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt. Beispielhaft für bevorzugte Onium-Kationen seien neben dem NH₄⁺-Ion insbesondere das Tetramethylammonium-, das Tetraethylammonium-, das Tetra-n-butylammonium-, das Triphenylphosphonium- und das Tri-n-butylphosphonium-Kation genannt.

Als Anionen für das Leitsalz haben sich BF₄⁻, AsF₄⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, SbCl₆⁻, ClO₄⁻, HSO₄⁻ und SO₄²⁻ als günstig erwiesen. Ebenfalls geeignet sind Leitsalz-Anionen, die sich von Aromaten mit sauren Gruppen ableiten. Beispiele sind die Anionen der Benzoesäure, Phenolsulfonsäure und entsprechende Nitroverbindungen sowie insbesondere die Anionen von gegebenenfalls mit Alkylgruppen substituierten aromatischen Sulfonsäuren. Wegen der damit erzielbaren guten Ergebnisse sind Leitsalze mit dem Benzolsulfonsäure-Anion C₆H₅SO₃⁻ ganz besonders bevorzugt. Im einfachsten Fall dient als Leitsalz das Salz der Bisphenol-A-Verbindung selbst.

Die Leitsalzkonzentration beträgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen 0,001 bis 1, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Mol/Liter.

Bei der Herstellung der Polymeren wird bevorzugt in einer einfachen, üblichen elektrolytischen Zelle oder

Elektrolyse-Apparatur, bestehend aus einer Zelle ohne Diaphragma, 2 Elektroden und einer externen Stromquelle, gearbeitet. Die Elektroden können dabei beispielsweise aus Nickel, Titan oder aus Graphit sein; auch Edelmetallelektroden, bevorzugt Platinelektroden, können verwendet werden. Dabei ist es günstig, wenn zumindest die Anode, insbesondere aber beide Elektroden, flächig ausgebildet sind. In einer besonderen Ausgestaltungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Anode auch aus einem elektrisch leitfähigen Polymeren gebildet werden, wie z. B. aus durch anodische Oxidation hergestelltem Polypyrrol, Polyanilin, dotiertem p-leitenden Polyacetylen oder dotiertem, p-leitendem Polyphenylen. In diesem Fall werden die Pyrrole und die Aminoaromaten auf die z. B. filmförmigen leitenden Polymeren aufpolymerisiert.

Je nach Verfahrensführung können unterschiedliche Typen von Homo- und Copolymeren erhalten werden.

Außer der erwähnten einfachen elektrolytischen Zelle ohne Diaphragma können auch andere Elektrolyseeinrichtungen für das erfindungsgemäße Verfahren Einsatz finden, beispielsweise Zellen mit Diaphragma oder solche mit Referenzelektroden zur exakten Potentialbestimmung. Zur Kontrolle der Schichtstärke der abgeschiedenen Filme ist eine Messung der Strommenge zweckmäßig.

Auch die filmförmige kontinuierliche Abscheidung von Verbindungen aus der Klasse der Pyrrole auf einer rotierenden Anode ist eine bevorzugte Ausführungsform.

Normalerweise führt man das Abscheidungs- bzw. Polymerisationsverfahren bei Raumtemperatur und unter Inertgas durch. Da sich die Reaktionstemperatur bei der Polymerisation der Pyrrole als unkritisch erwiesen hat, kann die Temperatur jedoch in einem breiten Bereich variiert werden, solange die Erstarrungstemperatur bzw. Siedetemperatur des Elektrolytemittels nicht unter- bzw. überschritten wird. Im allgemeinen hat sich eine Reaktionstemperatur im Bereich von -40 bis $+40^{\circ}\text{C}$ als sehr vorteilhaft erwiesen.

Als Stromquelle für den Betrieb der elektrolytischen Zelle, eignet sich jede Gleichstromquelle, die eine hinreichend hohe elektrische Spannung liefert. Zweckmäßigerweise liegt die Spannung im Bereich von etwa 1 bis 25 Volt; als besonders vorteilhaft haben sich Spannungen im Bereich von etwa 2 bis 12 Volt erwiesen. Die Stromdichte liegt üblicherweise im Bereich von $0,05$ bis 100 mA/cm^2 , vorzugsweise im Bereich von $0,1$ bis 20 mA/cm^2 .

Die während der Elektrolyse anodisch abgeschiedenen erfindungsgemäßen Polymeren werden zur Entfernung von anhaftendem Leitsalz mit Lösungsmitteln gewaschen und bei 30 bis 150°C , vorzugsweise unter vermindertem Druck, getrocknet. Bei Einsatz von Graphit-, Edelmetall- oder ähnlichen Elektroden lassen sich danach die im allgemeinen filmförmig abgeschiedenen Copolymere leicht von der Elektrode ablösen, vor allem wenn Schichtstärken über $5\text{ }\mu\text{m}$ abgeschieden wurden. Werden als Anoden-Material leitfähige, filmförmige Polymere oder C-Fasern eingesetzt, so werden, wie erwähnt, die erfindungsgemäß eingesetzten Monomeren auf das polymere Elektrodenmaterial aufpolymerisiert, so daß man in diesem Fall ein Copolymer erhält, in dem das Anode benutzte Polymere mit eingebaut ist.

Die Polymerisation der Verbindungen aus der Klasse der 5-gliedrigen heterocyclischen Verbindungen, die ein Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatom enthalten, kann auch in Lösung mit Sauerstoff enthaltenen Oxidationsmitteln erfolgen, wobei sich Wasser als Lösungsmittel, gegebenenfalls in Mischung mit organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln bewährt haben. Es können z. B. Lösungsmittel wie Dimethylsulfid, Methylchlorid, Methanol, Ethanol, Acetonitril, Sulfolan, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dioxan oder Tetrahydrofuran verwendet werden. Bei der Verwendung von organischen mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln hat sich das Einarbeiten geringer Wassermengen in feiner Verteilung in das organische Lösungsmittel bewährt. Vorzugsweise wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren jedoch Wasser verwendet. Man arbeitet zweckmäßig so, daß die Lösungen $0,1$ bis 50 , vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% des genannten Heterocyclen oder der Gemische der Heterocyclen enthalten. Zweckmäßig verwendet man auf 1 Mol der heterocyclischen Verbindung bzw. Gemischen aus diesen Verbindungen $0,2$ bis 10 Mol des Oxidationsmittels. Verwendet man weniger als 1 Mol , so kann man feststellen, daß ein Teil der verwendeten Ausgangssubstanz nicht zu Polymeren umgewandelt wird. Größere Mengen an Oxidationsmitteln zu verwenden, ist nicht erforderlich, da die Menge ausreicht, die gesamte Menge der Ausgangsstoffe in Polymere umzuwandeln. Ein Überschuß über die angegebene Menge hinaus ist jedoch in den meisten Fällen nicht erforderlich, kann jedoch gelegentlich bestimmte Effekte bewirken. Von den Sauerstoff enthaltenden Oxidationsmitteln haben sich besonders Peroxobestimmte Effekte bewirken. Von den Sauerstoff enthaltenden Oxidationsmitteln haben sich besonders Peroxosäuren und deren Salze, die Peroxodischwefelsäure und deren Alkali- und Ammoniumsalze bewährt. Vorzugsweise werden auch Peroxorate oder Peroxochromate, wie Natriumperborat oder Kaliumbichromat verwendet. Außerdem sind Permanganate, wie Kaliumpermanganat geeignet, wenn man diesen Permanganaten geringe Mengen Säuren zusetzt. Auch ist bevorzugt die Verwendung von Wasserstoffsuperoxid, wobei hierbei die Anwesenheit von Leitsalzen unumgänglich ist. Die Umsetzung kann zweckmäßig in einem Temperaturbereich von 0 bis 100°C , vorzugsweise von 15 bis 40°C erfolgen.

Meistens kommt man zu zufriedenstellenden Ergebnissen, wenn die Umsetzung bei Raumtemperatur durchgeführt wird.

Außer den genannten Sulfaten des Bisphenols bzw. deren Derivate könnten zusätzlich Lösungen der o.g. Leitsalze zugesetzt werden.

Bei den durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Polymerisaten der 5-gliedrigen Heterocyclen handelt es sich um elektrisch hochleitfähige Systeme, die zumindestens teilweise die Sulfate des Bisphenols oder deren Derivate einpolymerisiert enthalten. Man kann die erfindungsgemäßen Copolymeren daher auch als Komplexe aus Kation der Polymeren mit Gegenanionen bezeichnen. Die Polymeren der Erfindung besitzen ein hohes mechanisches Niveau und ein insgesamt ausgewogeneres besseres Eigenschaftsbild. Sie zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie im Gegensatz zu vergleichbaren Copolymerisaten besser entladbar sind, d. h. insbesondere der Entladevorgang erreicht Werte von 1 Gew.-% , ohne daß eine Schädigung des Polymeren eintritt. Die erfindungsgemäßen Copolymerisate eignen sich daher insbesondere als Elektroden für primäre und sekundäre Batterien oder als Leiter in der Elektrotechnik; wesentliches Merkmal ist die verbesserte Langzeitstabilität.

dieser neuen Polymeren beim Lagern an der Luft. Die Stabilität wurde in den nachstehenden Beispielen ermittelt durch Vergleich der Leitfähigkeit unmittelbar nach der Herstellung (σ_0) mit der Leitfähigkeit (σ) nach 30 Tagen bei Lagerung im Normklima (20°C; 50% rel. Feuchte). Die angegebenen Mengen in Teilen beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel I bis 7

Elektrochemische Polymerisation: 15 Teile Pyrrol werden in 1600 ml Acetonitril gelöst und 4,8 Teile der Komponente I (4,4'(2-Pyridinylmethyl)bisphenol,bishydrogensulfat) zugefügt. Die elektrochem. Polymerisation erfolgt bei Temperaturen um 20°C. Die Stromdichte beträgt 2 mA/cm². Als Elektroden dienen 1 mm dicke Platinelektroden, die im Abstand von 2 cm angeordnet sind. Die Polymerisationszeit beträgt 90 Minuten. In dieser Zeit wird ein 40 µm dicker Film auf der Anode abgeschieden. Dieser Film wird von der Elektrode abgelöst mit Wasser und Acetonitril gewaschen und 3 Stunden bei 50°C und 10⁻² Torr getrocknet.

Die elektrische Leitfähigkeit σ (nach der Vierpunkt-Methode) beträgt 125 S/cm, und die Stabilität σ/σ_0 : 1,0.

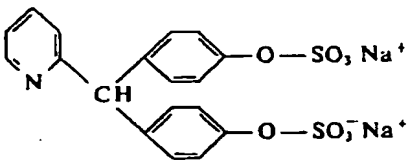
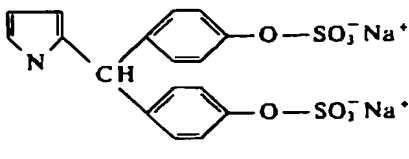
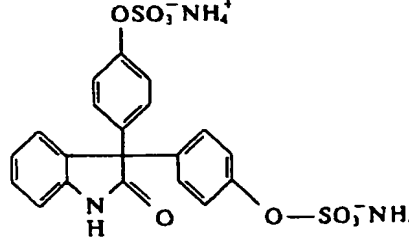
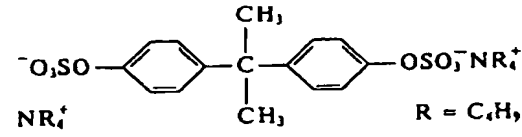
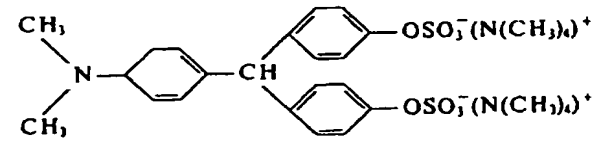
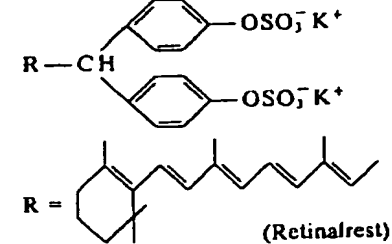
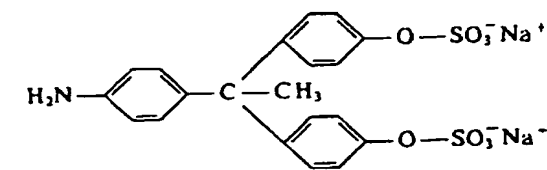
Vergleichsversuche

Komponente I

● wird statt der Komponente I als Leitsalz das Tributylaminsalz der Benzolsulfonsäure verwendet (4,5 Teile), so beträgt die Leitfähigkeit 135 S/cm und die Stabilität 0,6.

● Wird statt der Komponente als Leitsalz das Tetrabutylammoniumperchlorat verwendet (4,5 Teile) so beträgt die Leitfähigkeit 132 S/cm und die Stabilität 0,4.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse aufgelistet, die bei der Verwendung der Komponenten II—VII statt der Komponente I erhalten werden.

Beispiel	Struktur Nr.	Formel	Leitfähigkeit [S/cm; 20°C]	Stabilität [σ/σ_0]
1	I		125	1
2	II		138	1
3	III		150	0,9-1
4	IV		120	1
5	V		160	1
6	VI	 <p>(Retinalrest)</p>	115	0,8
7	VII		165	1

Patentansprüche

1. Copolymerisat von Verbindungen aus der Klasse des Pyrrols, Thiophens, des Indolins und des Furans einerseits und Bisphenol A oder phenylanalogen Verbindungen des Bisphenol A, wie es erhalten wird, wenn

man ein Pyrrol, Thiophen, Indolizin oder Furan in Gegenwart eines Leitsalzes und einer Bisphenol-A-Verbindung in einem Elektrolytlösungsmittel in an sich bekannter Weise umsetzt.

2. Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Homo- und Copolymerisaten von Verbindungen aus der Klasse der 5-gliedrigen heterocyclischen Verbindungen mit einem konjugierten Π -Elektronensystem, die Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatom enthalten, durch Polymerisation dieser Verbindungen oder von Mischungen dieser Verbindungen in Elektrolytlösungsmitteln in Gegenwart von Leitsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart von Sulfaten des Bisphenol A oder phenylanaloger Verbindungen des Bisphenol A durchführt.

3. Verwendung von Polymerisaten, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 2, als Elektroden für primäre und sekundäre Batterien.

4. Verwendung von Polymerisaten, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 2, als Leiter in der Elektrotechnik, durchführt.

— Leerseite —